

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126226

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl. C07C211/54  
C07C211/56  
C07C217/92  
// C09K 11/06

(21)Application number : 05-293801

(71)Applicant : HODOGAYA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1993

(72)Inventor : TOMIYAMA HIROMITSU  
OSHINO MASAHIKO  
IHARA IKUKO

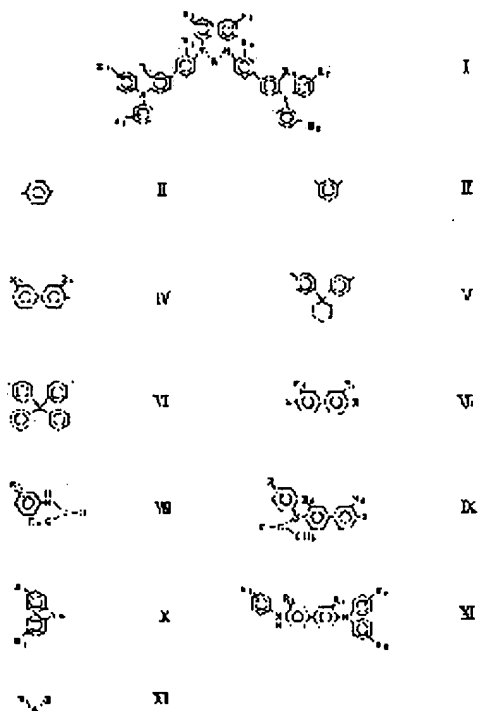
## (54) BENZIDINE COMPOUND

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a new benzidine compound useful as a charge transport material capable of realizing organic electroluminescent devices excellent in the stability and preservability in their luminescence as well as luminescent characteristics.

**CONSTITUTION:** The benzidine compound is represented by formula I [R1-R3 are each H, lower alkyl or lower alkoxy; R4 is H, lower alkyl, lower alkoxy or Cl; A is of formula II, III, IV (R5 is H, lower alkyl, lower alkoxy or Cl), V, or VI], e.g.

N,N'-bis(4'-diphenylamino-4-biphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine. The compound of the formula I can be obtained by the following processes: a compound of formula VII (X is Cl, Br, etc.) is condensed with an anilide compound of formula VIII to produce a compound of formula IX, which is, in turn, condensed with a compound of formula X followed by hydrolysis into a compound of formula XI, and two equivalents of this compound is subjected to a dihalide of formula XII to conduct a condensation.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126226

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

|                           |      |           |     |        |
|---------------------------|------|-----------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 7 C 211/54            |      | 9280-4H   |     |        |
| 211/56                    |      |           |     |        |
| 217/92                    |      |           |     |        |
| // C 0 9 K 11/06          |      | Z 9159-4H |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平5-293801

(22) 出願日 平成5年(1993)11月1日

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72) 発明者 富山裕光

茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 押野雅彦

茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 伊原郁子

茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

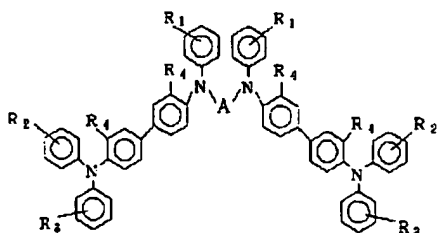
(54) 【発明の名称】 ベンジジン化合物

(57) 【要約】

【目的】 有機電界発光素子などに用いられる電荷輸送材料として有用な、新規ベンジジン化合物を提供する。

【構成】 下記一般式(1)で表されるベンジジン化合物。

【化1】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同一でも異なっても良く、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、R<sub>4</sub>は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。また、Aは下記式

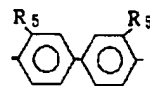
【化2】



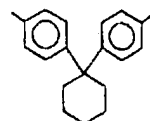
【化3】



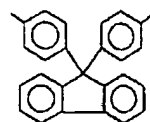
【化4】



【化5】



【化6】

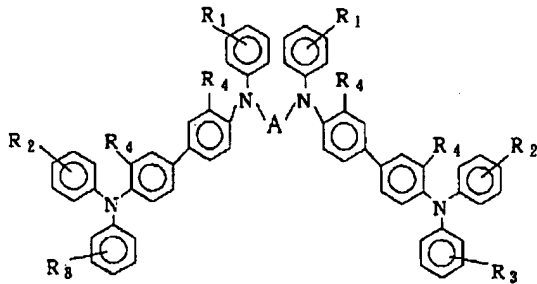


で表され、R<sub>5</sub>は水素原子、メチル基、メトキシ基、塩素原子を表す。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式で表されるベンジジン化合物  
【化1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は同一でも異なっても良く、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、 $R_4$  は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。また、 $A$  は下記式

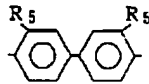
【化2】



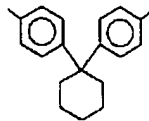
【化3】



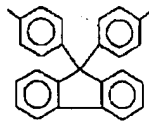
【化4】



【化5】



【化6】



で表され、 $R_5$  は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素原子を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機電界発光素子などに用いられる電荷輸送材料として有用な新規ベンジジン化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機化合物を構成要素とする電界発光素子は、従来より検討されていたが、充分な発光特性が得られていなかった。しかし、近年数種の有機材料を積層した構造とすることにより、その特性が著しく向上し、以来、有機物を用いた電界発光素子に関する検討が活発に行われている。この積層構造とした電界発光素子はコ

2

ダック社の C. W. Tang らにより最初に報告されたが [Appl. Phys. Lett. 51(1987)913]、この中では 10 V 以下の電圧で 1000 cd/m<sup>2</sup> 以上の発光が得られており、従来より実用化されている無機電界発光素子が 200 V 以上の高電圧を必要とするのに比べ、格段に高い特性を有することが示された。

【0003】 これら積層構造の電界発光素子は、有機蛍光体と電荷輸送性の有機物（電荷輸送材）及び電極を積層した構造となっており、それぞれの電極より注入された電荷（正孔及び電子）が電荷輸送材中を移動して、それらが再結合することによって発光する。有機蛍光体としては、8-キノリノールアルミニウム錯体やクマリリンなど蛍光を発する有機色素などが用いられている。また、電荷輸送材としては電子写真感光体用有機材料として良く知られた種々の化合物を用いて検討されており、例えば N, N'-ジ(m-トリル)-N, N'-ジフェニルベンジジンや 1, 1'-ビス[N, N'-ジ(p-トリル)アミノフェニル]シクロヘキサンといったジアミン化合物や 4-(N, N'-ジフェニル)アミノベンズアルデヒド-N, N'-ジフェニルヒドラゾンなどのヒドラゾン化合物が挙げられる。更に、銅フタロシアニンのようなポルフィリン化合物も用いられている。

【0004】 ところで、有機電界発光素子は、高い発光特性を有しているが、発光時の安定性や保存安定性の点で充分ではなく、実用化には至っていない。素子の発光時の安定性、保存安定性における問題点の一つとして、電荷輸送材の安定性が指摘されている。電界発光素子の有機物で形成されている層は百〜数百ナノメートルと非常に薄く、単位厚さあたりに加えられる電圧は非常に高い。また、発光や通電による発熱もあり、従って電荷輸送材には電気的、熱的あるいは化学的な安定性が要求される。更に、一般的に素子中の電荷輸送層は、非晶質の状態にあるが、発光または保存による経時により、結晶化を起こし、これによって発光が阻害されたり、素子破壊を起こすといった現象が見られている。この点、電荷輸送材には非晶質すなわちガラス状態を容易に形成し、かつ安定に保持する性能が要求される。

【0005】 このような電荷輸送材に起因する発光素子の安定性に関し、例えば、ジアミン化合物やポルフィリン化合物においては、電気的、熱的に安定なものが多く、高い発光特性が得られているが、結晶化による素子の劣化は解決されていない。また、ヒドラゾン化合物は、電気的、熱的安定性において充分ではないため、好ましい材料ではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、発光特性のみならず、発光時の安定性、保存安定性に優れた有機電界発光素子を実現し得る電荷輸送材として有用で、かつ新規なベンジジン化合物を提供することにある。

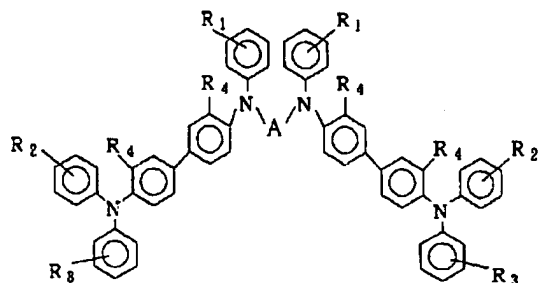
【0007】

3

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記一般式(1)で表されるベンジジン化合物が提供される。

【0008】

【化7】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同一でも異なっても良く、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、R<sub>4</sub>は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。また、Aは下記式

【0009】

【化8】



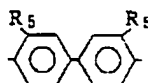
【0010】

【化9】



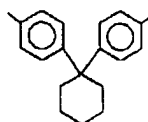
【0011】

【化10】



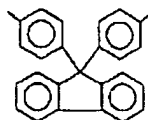
【0012】

【化11】



【0013】

【化12】



で表され、R<sub>5</sub>は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素原子を表す。)

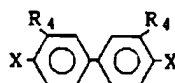
【0014】本発明の一般式(1)で表されるベンジジン化合物は新規化合物であり、これらは、相当するトリフェニルベンジジン化合物とジハロゲン化物との縮合反応、あるいは、相当するジアミノ化合物のN、N'-ジアセチル体と相当する4'-ハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物との縮合反応による生成物を加水分解した後、相当するハロゲン化アリールと縮合反応する

4

ことにより合成することができる。これら縮合反応はウルマン反応として知られる方法である。

【0015】例えば、下記式

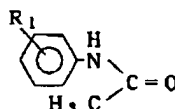
【化13】



(式中、R<sub>4</sub>は上で定義した通りであり、Xは塩素原子、臭素原子または沃素原子を表す。但し、R<sub>4</sub>とXが同時に塩素原子ではない。)で表される4,4'-ジハロゲン化ビフェニル化合物を下記式

【0016】

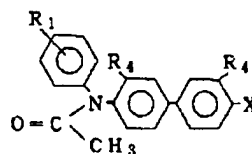
【化14】



(式中、R<sub>1</sub>は上で定義した通りである。)で表されるアニリド化合物と等量で縮合させ、下記式

【0017】

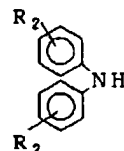
20 【化15】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>、Xは上で定義した通りである。但し、R<sub>4</sub>とXが同時に塩素原子ではない。)で表される4'-ハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物が得られる。この4'-ハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物は、更に下記式

【0018】

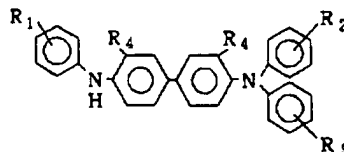
【化16】



(式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は上で定義した通りである。)で表されるジフェニルアミン化合物と縮合反応した後、加水分解することにより、下記式

【0019】

【化17】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は上で定義した通りである。)で表されるトリフェニルベンジジン化合物が得られる。このトリフェニルベンジジン化合物の2当量を

5

1当量の下記式

【0020】

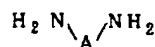
【化18】



(式中、X及びAは上で定義した通りである。但し、XとR<sub>5</sub>は同時に塩素原子ではない。)で表されるジハロゲン化物を作用させて縮合することにより、本発明のベンジジン化合物が得られる。

【0021】一方、下記式

【化19】



(式中、Aは上で定義した通りである。)で表されるジアミノ化合物を原料とする場合は、アミノ基をアセチル化してジアセチル体とした後、下記式

【0022】

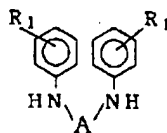
【化20】



(式中、R<sub>1</sub>及びXは上で定義した通りである。)で表されるハロゲン化アリールと縮合し、加水分解して、下記式

【0023】

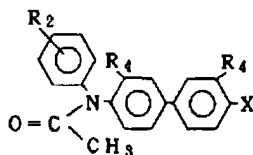
【化21】



(式中、R<sub>1</sub>及びAは上で定義した通りである。)で表される、ジアリールジアミノ化合物とする。これに、ジハロゲン化ビフェニル化合物とアニリド化合物より上と同様にして合成した下記式

【0024】

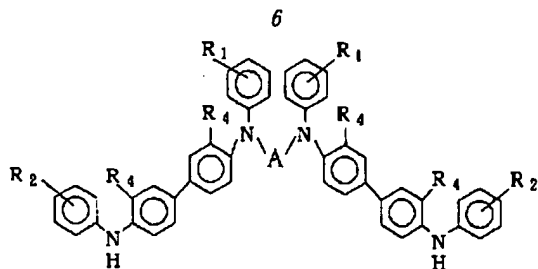
【化22】



(式中、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びXは上で定義した通りである。但しR<sub>4</sub>とXは同時に塩素原子ではない。)で表される4'-ハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物を縮合させ、加水分解することにより、下記一般式(2)

【0025】

【化23】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びAは上で定義した通りである。)で表されるテトラアミン化合物が得られる。更にこのテトラアミン化合物に、下記式

10 【0026】

【化24】



(式中、R<sub>3</sub>及びXは上で定義した通りである。)で表されるハロゲン化アリールを縮合させることによって本発明の化合物を得ることができる。また、前記縮合反応のうち、4,4'-ジハロゲン化ビフェニルとアセトアニリド化合物との反応においては、アセトアニリド化合物の代わりにベンズアニリドを用いても良い。

20

【0027】前述した、種々のハロゲン化アリール類と種々のアミン化合物の縮合反応において、反応は無溶媒下または溶媒の存在下で行うが、溶媒としてはニトロベンゼンやジクロロベンゼンなどが用いられる。脱酸剤としての塩基性化合物には炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどが用いられる。また、通常、銅粉やハロゲン化銅などの触媒を用いて反応させる。反応温度は通常160~230℃である。

30

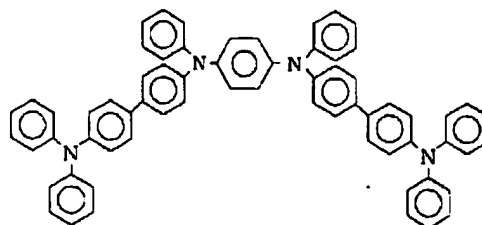
【0028】本発明により得られた新規なベンジジン化合物は、容易にガラス状態を形成しかつ安定に保持すると共に、熱的、化学的にも安定であり、有機電界発光素子における電荷輸送材料として極めて有用である。また、基本的に高い電荷輸送能を有しており、電子写真感光体をはじめとする電荷輸送性を利用する素子、システムに有効な材料であることはいうまでもない。

【0029】このようにして得られた本発明の具体的な化合物を以下に示す。

40

【0030】

【化25】

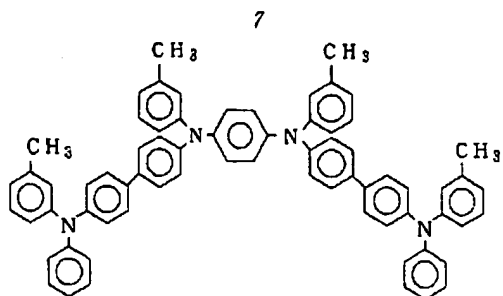


【0031】

50 【化26】

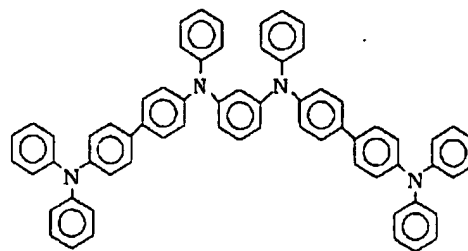
(5)

特開平7-126226

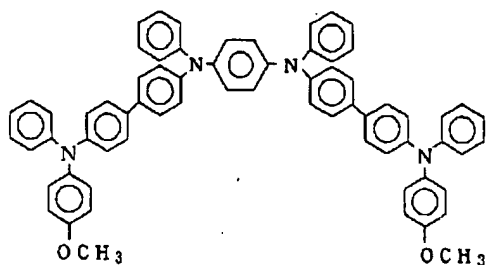


[0032]  
[化27]

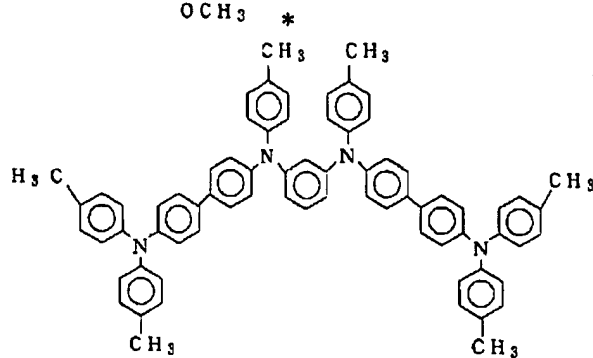
\* [0033]  
[化28]



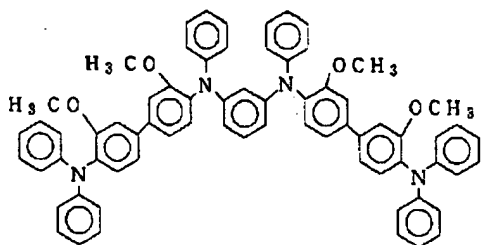
10 [0034]  
[化29]



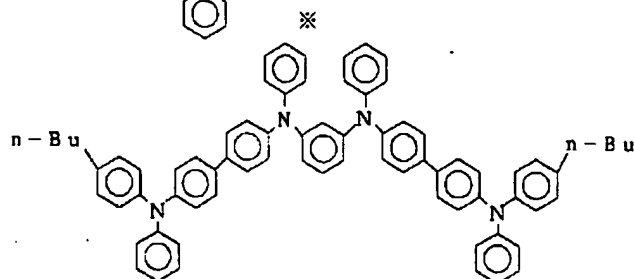
[0035]  
[化30]



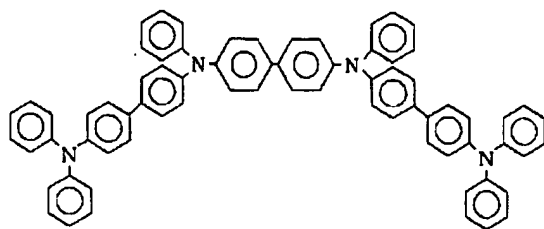
※ [0036]  
30 [化31]



[0037]

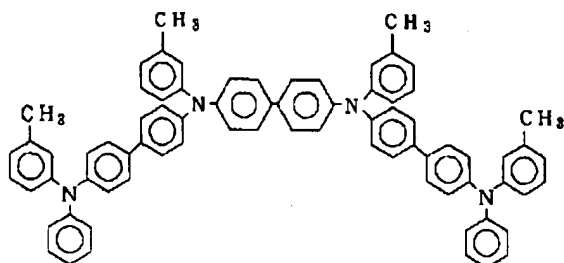


[化32]



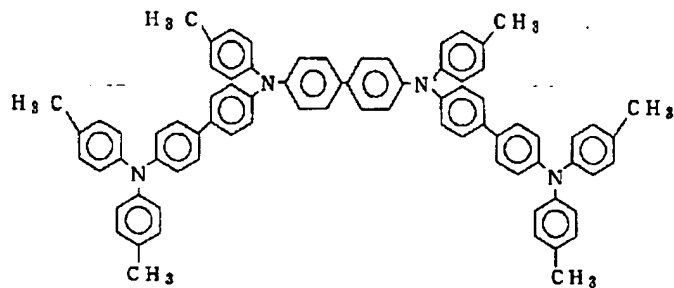
【0038】

\* \* 【化33】



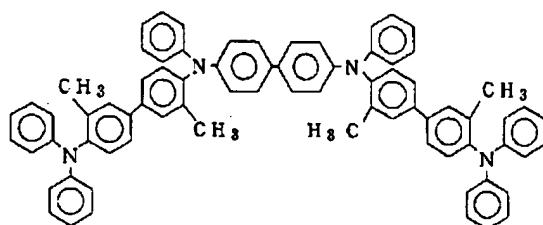
【0039】

※ ※ 【化34】



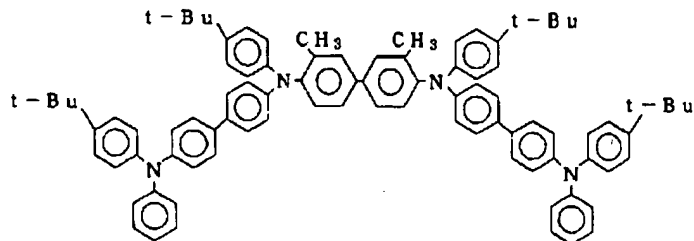
【0040】

★ ★ 【化35】



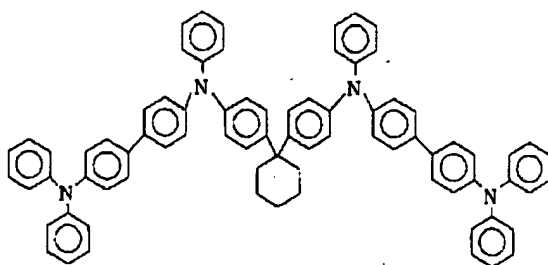
【0041】

☆ ☆ 【化36】



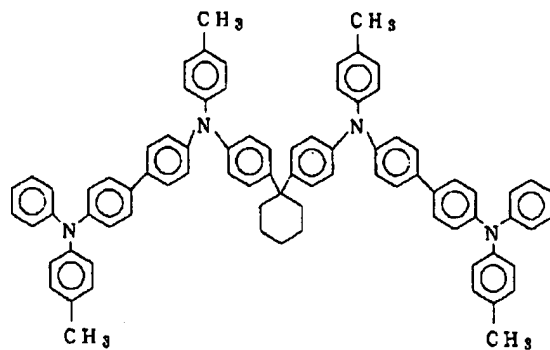
【0042】

【化37】



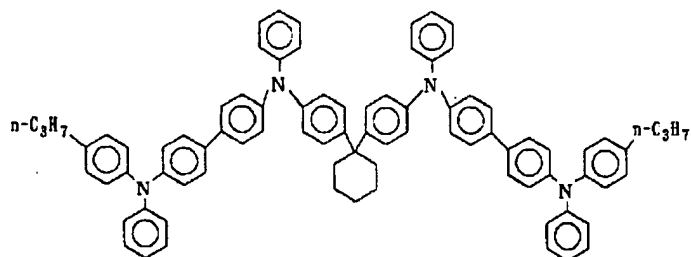
【0043】

\* \* 【化38】



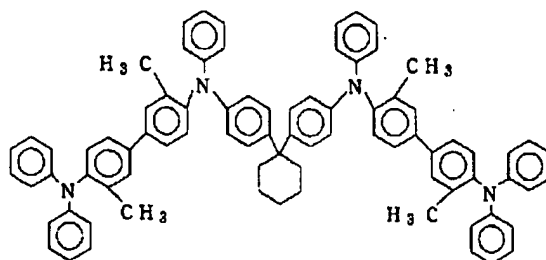
【0044】

※ ※ 【化39】



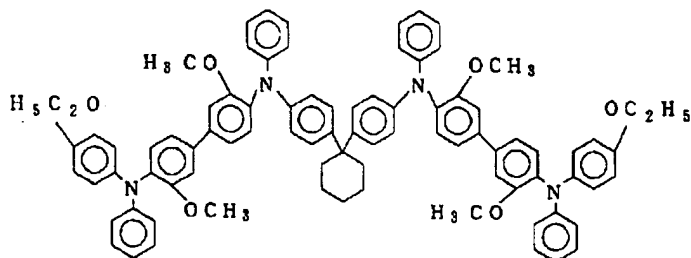
【0045】

★ ★ 【化40】



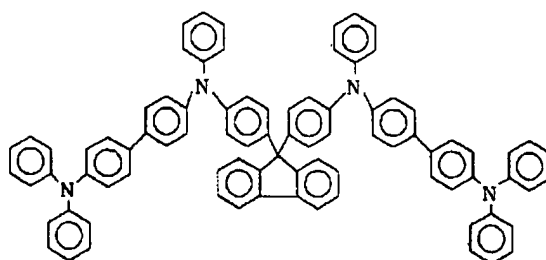
【0046】

☆30☆ 【化41】



【0047】

◆ ◆ 【化42】



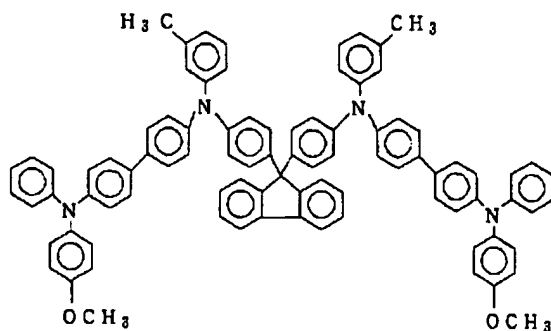
【0048】

【化43】



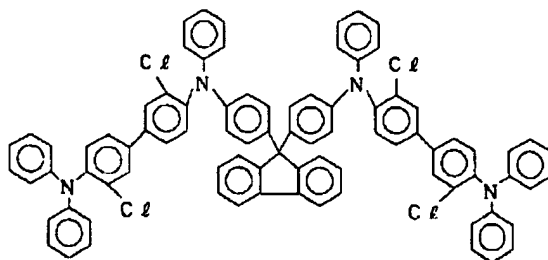
13

14



【0049】

\* \* 【化44】



【0050】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

#### 【0051】実施例1

アセトアニリド20.3g (0.15モル)と4,4'-ジヨードビフェニル73.1g (0.18モル)、無水炭酸カリウム22.1g (0.16モル)、銅粉2.16g (0.034モル)、ニトロベンゼン35mlを混合し、190~205℃で10時間反応させた。反応生成物をトルエン200mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。これをカラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/酢酸エチル=6/1)、N-(4'-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド40.2g (収率64.8%)を得た。融点は、135.0~136.0℃であった。

【0052】続いてN-(4'-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド13.2g (0.032モル)、ジフェニルアミン6.60g (0.039モル)、無水炭酸カリウム5.53g (0.040モル)及び銅粉0.45g (0.007モル)、ニトロベンゼン10mlを混合し、200~212℃で15時間反応させた。反応生成物をトルエン100mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール60mlに溶解し、水1ml、85%水酸化カリウム2.64g (0.040モル)を加え、130℃で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン250mlで抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/n-ヘキサン=1/2)、N,N,N'-トリフェニルベンジジン10.5g (収率72.2%)を得た。融点は1

67.5~168.5℃であった。

【0053】更に、N,N,N'-トリフェニルベンジジン8.66g (0.021モル)、4,4'-ジヨードビフェニル4.06g (0.01モル)、無水炭酸カリウム2.90g (0.021モル)、銅粉0.32g (0.005モル)、ニトロベンゼン10mlを混合し、195~210℃で20時間反応させた。反応生成物をトルエン140mlで抽出し、不溶分をろ別、濃縮後、n-ヘキサン120mlを加えて粗結晶を取り出した。粗結晶は、カラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/n-ヘキサン=1/2)、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン4.73g (収率;48.5%)を得た。融点は242.5~243.5℃であった。図1には赤外線吸収スペクトル(測定機器;日本分光工業(株)製IR-700、測定法;KBr錠剤法)を示す。

#### 【0054】実施例2

アセトアニリド16.2g (0.12モル)と3,3'-ジメチル-4,4'-ジヨードビフェニル56.4g (0.13モル)、無水炭酸カリウム18.0g (0.13モル)、銅粉1.71g (0.027モル)、ニトロベンゼン30mlを混合し、192~203℃で13時間反応させた。反応生成物をトルエン160mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。これをカラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/酢酸エチル=7/1)、N-(3,3'-ジメチル-4'-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド36.7g (収率69.3%)を得た。

【0055】続いてN-(3,3'-ジメチル-4'-

15

ヨード-4-ビフェニル) アセトアニリド13.2g (0.030モル)、ジフェニルアミン6.09g (0.036モル)、無水炭酸カリウム5.11g (0.037モル) 及び銅粉0.44g (0.007モル)、ニトロベンゼン10mlを混合し、198~211℃で13時間反応させた。反応生成物をトルエン100mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール50mlに溶解し、水1ml、85%水酸化カリウム2.38g (0.036モル) を加え、130℃で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン200mlで抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/n-ヘキサン=1/3)、3,3'-ジメチル-N,N,N'-トリフェニルベンジジン9.27g (収率70.1%)を得た。融点は104.0~105.0℃であった。

【0056】更に、3,3'-ジメチル-N,N,N'-トリフェニルベンジジン8.37g (0.019モル)、4,4'-ジヨードビフェニル3.65g (0.009モル)、無水炭酸カリウム2.63g (0.019モル)、銅粉0.25g (0.004モル)、ニトロベンゼン7mlを混合し、197~212℃で36時間反応させた。反応生成物をトルエン130mlで抽出し、不溶分をろ別、濃縮後、n-ヘキサン110mlを加えて、粗結晶を取り出した。粗結晶は、カラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/n-ヘキサン=1/2)、N,N'-ビス(3,3'-ジメチル-4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン4.84g (収率;52.1%)を得た。明瞭な融点は見られなかった。図2には赤外線吸収スペクトル(測定機器;日本分光工業(株)製IR-700、測定法;KBr錠剤法)を示す。

#### 【0057】実施例3

1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン16.0g (0.06モル)を氷酢酸50mlに溶解し、40℃で無水酢酸13.3g (0.13モル)を滴下した。滴下後60℃で2時間反応し、反応液を氷水300ml中へ注加して、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥した。この結晶を酢酸エチル40mlとメタノール150mlの混合溶媒で再結晶し、1,1-ビス(4-アセトアミドフェニル)シクロヘキサン13.5g (収率;64.3%)を得た。融点は270.0~271.0℃であった。

【0058】得られた1,1-ビス(4-アセトアミドフェニル)シクロヘキサン10.5g (0.03モル)、プロモベンゼン10.4g (0.066モル)、無水炭酸カリウム8.71g (0.063モル)、銅粉0.95g (0.015モル)を混合し、170~20

16

0℃で16時間反応させた。反応生成物をトルエン150mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール50mlに溶解し、水1ml、85%水酸化カリウム4.16g (0.063モル)を加え、130℃で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン200mlで抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/n-ヘキサン=3/2)、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン9.31g (収率74.1%)を得た。

【0059】続いて、実施例1と同様にして、アセトアニリドと4,4'-ジヨードビフェニルとの縮合反応により得られたN-(4'-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド18.4g (0.042モル)と前記1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン8.37g (0.02モル)及び無水炭酸カリウム5.80g (0.042モル)、銅粉0.57g (0.009モル)、ニトロベンゼン20mlを混合し、198~215℃で21時間反応させた。反応生成物をトルエン150mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール80mlに溶解し、水1ml、85%水酸化カリウム2.77g (0.042モル)を加え、130℃で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン180mlで抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/n-ヘキサン=1/1)、1,1-ビス[p-[N-(4'-アミノ-4-ビフェニル)アニリノ]フェニル]シクロヘキサン10.4g (収率57.3%)を得た。

【0060】更に、1,1-ビス[p-[N-(4'-アミノ-4-ビフェニル)アニリノ]フェニル]シクロヘキサン9.05g (0.01モル)、ヨードベンゼン4.49g (0.022モル)、無水炭酸カリウム2.90g (0.021モル)、銅粉0.32g (0.005モル)、ニトロベンゼン15mlを混合し、198~213℃で19時間反応させた。反応生成物をトルエン150mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮した。濃縮物にn-ヘキサン110mlを加えて、粗結晶を取り出した。粗結晶は、カラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/n-ヘキサン=2/3)、1,1-ビス[p-[N-(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)アニリノ]フェニル]シクロヘキサン5.17g (収率;48.9%)を得た。明瞭な融点は見られなかった。図3には赤外線吸収スペクトル(測定機器;日本分光工業(株)製IR-700、測定法;KBr錠剤法)を示す。

#### 【0061】実施例4

実施例3と同様にして得た、1,1-ビス(4-アミノ

17

ノフェニル) シクロヘキサン10.5g (0.025モル) と実施例2と同様にして得た、N-(3,3'-ジメチル-4'-ヨード-4-ビフェニル) アセトアニリド22.9g (0.052モル)、及び無水炭酸カリウム7.19g (0.052モル)、銅粉0.76g (0.012モル)、ニトロベンゼン20mlを混合し、200~208℃で18時間反応させた。反応生成物をトルエン180mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール80mlに溶解し、水1ml、85%水酸化カリウム2.77g (0.042モル)を加え、130℃で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン180mlで抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/n-ヘキサン=1/1)、1,1-ビス[p-[N-(4'-アニリノ-3,3'-ジメチル-4-ビフェニル) アニリノ]フェニル]シクロヘキサン13.3g (収率55.1%)を得た。

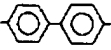
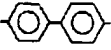
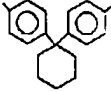
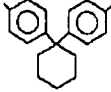
【0062】この1,1-ビス[p-[N-(4'-ア\*20  
一般式(1)において、

18

\*ニリノ-3,3'-ジメチル-4-ビフェニル) アニリノ]フェニル]シクロヘキサン11.5g (0.012モル)を、ヨードベンゼン5.30g (0.026モル)、無水炭酸カリウム3.46g (0.025モル)、銅粉0.38g (0.006モル)、ニトロベンゼン15mlと混合し、198~213℃で19時間反応させた。反応生成物をトルエン150mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮した。濃縮物にn-ヘキサン120mlを加えて、粗結晶を取り出した。粗結晶は、カラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/n-ヘキサン=1/3)、1,1-ビス[p-[N-(4'-ジフェニルアミノ-3,3'-ジメチル-4-ビフェニル) アニリノ]フェニル]シクロヘキサン5.57g (収率;41.7%)を得た。明瞭な融点は見られなかった。表1に実施例1から4で得られた化合物の元素分析結果を示す。また、図4には赤外線吸収スペクトル(測定機器;日本分光工業(株)製IR-700、測定法;KBr錠剤法)を示す。

【0063】

【表1】

| 実施例 | 化 合 物          |                |                |                 |   | 元 素 分 析        |              |              |
|-----|----------------|----------------|----------------|-----------------|---|----------------|--------------|--------------|
|     | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>  | A   | 上段;測定値/下段;計算値  |              |              |
|     |                |                |                |                 |   | C (%)          | H (%)        | N (%)        |
| 1   | H              | H              | H              | H               |  | 88.75<br>88.67 | 5.70<br>5.58 | 5.68<br>5.75 |
| 2   | H              | H              | H              | CH <sub>3</sub> |  | 88.50<br>88.51 | 6.16<br>6.06 | 5.41<br>5.43 |
| 3   | H              | H              | H              | H               |  | 88.69<br>88.60 | 6.16<br>6.10 | 5.21<br>5.30 |
| 4   | H              | H              | H              | CH <sub>3</sub> |  | 88.37<br>88.45 | 6.55<br>6.52 | 5.19<br>5.03 |

【0064】更に、本発明より見いだされた化合物が有用であることを、具体的な応用例によって説明する。

【0065】応用例1

十分に洗浄したITO電極に、前記実施例1で得られた化合物(一般式(1); R<sub>1</sub>=H、R<sub>2</sub>=H、R<sub>3</sub>=H、R<sub>4</sub>=H、A=ビフェニレン基)を電荷輸送材として、0.1nm/秒の速度で真空蒸着により50nmの厚さまで蒸着した。蒸着した膜の上に、発光材として、

精製したトリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体を真空蒸着により、同じく0.1nm/秒の速度で、50nmの厚さまで蒸着した。更に、この膜の上に、真空蒸着によりMg/Ag電極を100nmの厚さで形成して、EL素子を作製した。これらの蒸着は、途中で真空を破らずに連続して行った。また、膜厚は水晶振動子によってモニターした。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引続き特性の測定を行った。素

19

子の発光特性は $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を印加した場合の発光輝度で定義し、発光の寿命は $200\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が得られる電流を連続で印加し、輝度が $100\text{cd}/\text{m}^2$ になるまでの時間とした。また、保存安定性は室温、乾燥空气中に一定時間放置後、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を印加し、輝度が初期発光特性の半分になるまでの時間で定義した。測定の結果、発光特性は $3400\text{cd}/\text{m}^2$ 、発光の寿命は660時間、保存安定性は1900時間であった。比較のために、電荷輸送材として、N, N'-ジ(m-トリル)-N, N'-ジフェニルベンジンを用い、同様の条件でEL素子を作製しその特性を調べた。発光特性、発光の寿命、保存安定性はそれぞれ、 $2200\text{cd}/\text{m}^2$ 、220時間、460時間であった。

【0066】

20

【発明の効果】本発明により見いだされた新規ベンジン化合物は、電荷輸送性材料として有効に機能し、また、容易にガラス状態を形成しかつ安定にガラス状態を保持し、熱的、化学的にも安定なため、特に有機電界発光素子における電荷輸送材料として有用な物質である。

【図面の簡単な説明】

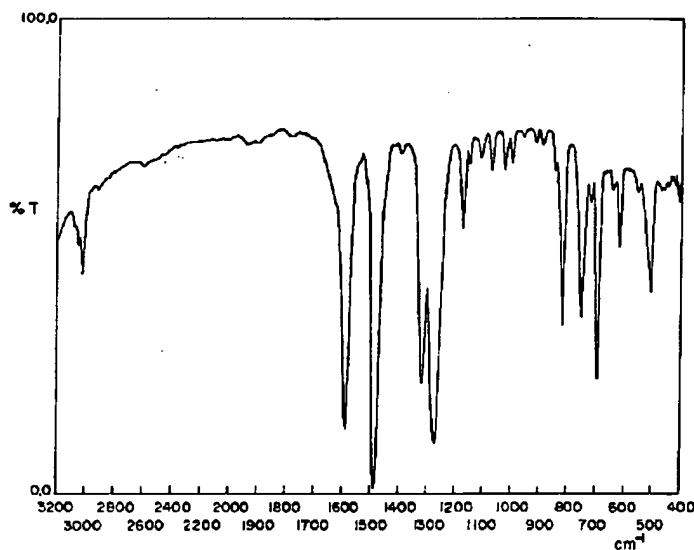
【図1】実施例1により得られた化合物のIRスペクトルである。

【図2】実施例2により得られた化合物のIRスペクトルである。

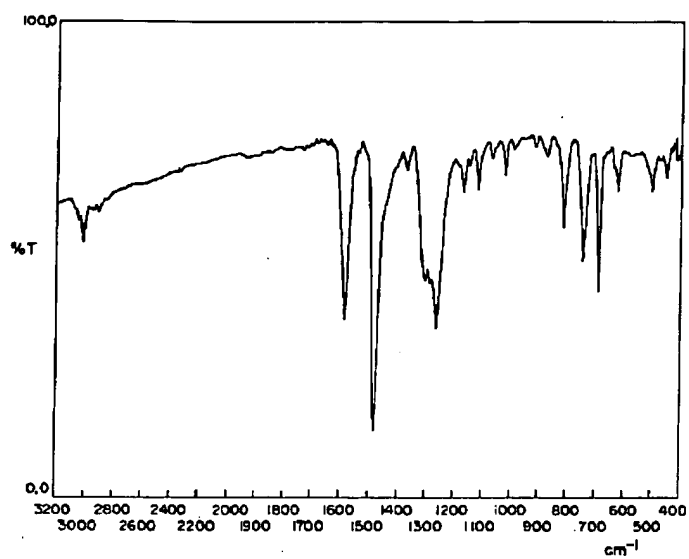
【図3】実施例3により得られた化合物のIRスペクトルである。

【図4】実施例4により得られた化合物のIRスペクトルである。

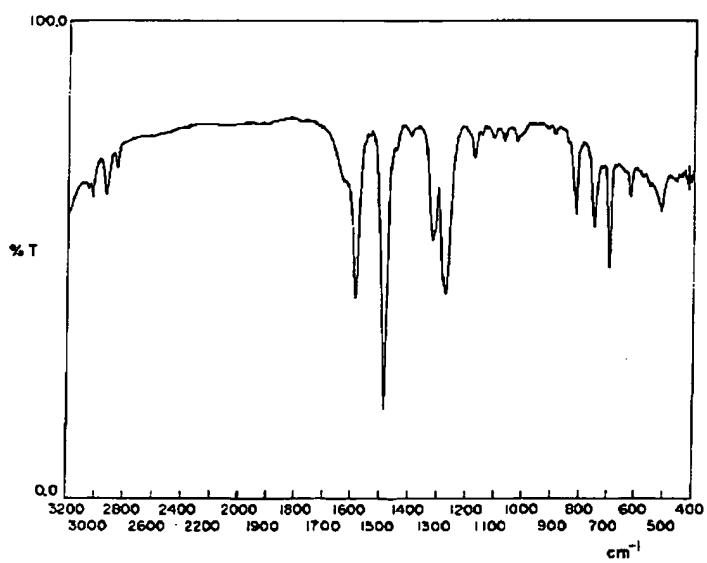
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

